

PCT/KR 03/02619
RO/KR 01.12.2003

KR 03/02 619
Rec'd PCT
05 OCT 2004



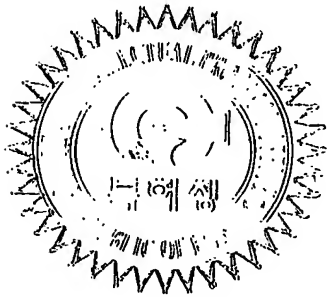
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0014245
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 03월 07일
Date of Application MAR 07, 2003

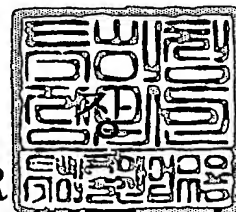
출원인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2003 년 12 월 01 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.03.07
【발명의 명칭】	지르코니아 수화물 나노입자 졸의 연속 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for Continuous Preparation of Nano-sized Zirconia Hydrates Sol
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	백덕열
【대리인코드】	9-1998-000217-2
【포괄위임등록번호】	1999-022580-8
【대리인】	
【성명】	이태희
【대리인코드】	9-1998-000323-2
【포괄위임등록번호】	1999-022578-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김희영
【성명의 영문표기】	KIM, Hee Young
【주민등록번호】	540803-1120919
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 101동 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용기
【성명의 영문표기】	PARK, Yong Ki
【주민등록번호】	650407-1226531
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 119동 302호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤경구
 【성명의 영문표기】 YOON, Kyung Koo
 【주민등록번호】 600516-1807615
 【우편번호】 305-755
 【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 126동 903호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임형섭
 【성명의 영문표기】 LIM, Hyung Sup
 【주민등록번호】 590925-1231113
 【우편번호】 425-140
 【주소】 경기도 안산시 선부동 1086번지 한양아파트 218동 401호
 【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 백덕열 (인) 대리인
 이태희 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 25 면 25,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 16 항 621,000 원

【합계】 675,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장[포괄]_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 0.001~0.5몰/ℓ의 농도를 갖는 지르코늄 염 수용액을 25℃의 온도에서 1개 또는 다수의 반응관으로 이루어진 반응기의 반응관 내부로 연속적으로 공급하고, 연속적인 흐름 상태에서 상기 반응기 내부에 있는 상기 지르코늄 염 수용액을 끓는점 또는 그 이하의 온도까지 가열시켜 생성되는 상기 지르코니아 수화물 졸을 상기 반응관 출구를 통해 배출함으로써 평균입경 값(d_p)이 약 1~1,000 nm 범위 내에 있는 nm크기를 갖는 구형의 지르코니아 수화물 입자가 분산된 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래의 회분식 또는 반연속식의 교반조형 반응기를 이용하는 제조 방법과는 달리, 본 발명에 의한 관형 반응기를 이용하는 연속 제조 방법은 여러 가지 조업 변수들을 일정 범위 내에서 제어하는 것을 용이하게 하여 최종적으로 얻어지는 지르코니아 수화물 졸 또는 지르코니아 분말 제품의 품질을 향상시키는 데에 크게 기여할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

지르코니아 수화물 나노입자 졸의 연속 제조방법{Method for Continuous Preparation of Nano-sized Zirconia Hydrates Sol}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있는 관형 반응기의 기본적인 구조를 나타내는 개략도.

도 2는 본 발명을 실시함에 있어서 반응관의 길이 방향(z)에 따른 지르코늄 염 수용액의 온도 변화를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있는 관형 반응기를 구성하는 반응관의 횡단면도로서, 도 3a는 반응관 내부 단면이 원형인 경우를 나타낸 횡단면도이고, 도 3b는 반응관 내부 단면이 동심원인 경우를 나타낸 횡단면도.

도 4는 본 발명을 실시하는 데 사용될 수 있는 동심원 단면을 갖는 관형 반응기의 기본적인 구조를 나타내는 종단면도.

도 5는 본 발명을 실시하기 위하여 코일형 반응관으로 구성되는 관형 반응기의 기본적인 구조를 나타내는 종단면도로서, 도 5a는 단일 반응관의 경우를 나타낸 개략 종단면도이고, 도 5b는 복수 반응관의 경우를 나타낸 개략 종단면도.

도 6은 본 발명을 실시하기 위하여 다수의 반응관으로 구성되는 관형 반응기의 기본적인 구조를 나타내는 종단면도로서, 도 6a는 pH 조절수단이 관형 반응기와 별도로 설치되는 경우의

개략 종단면도이고, 도 6b는 pH 조절수단이 관형 반응기와 결합되어 설치되는 경우의 개략 종단면도.

도 7은 본 발명을 실시하기 위하여 다수의 반응관으로 구성되는 셀-튜브 열교환기형의 관형 반응기의 기본적인 구조를 나타내는 종단면도로서, 도 7a는 pH 조절수단이 관형 반응기와 별도로 설치되는 경우의 개략 종단면도이고, 도 7b는 pH 조절수단이 관형 반응기와 결합되어 설치되는 경우의 개략 종단면도.

도 8은 본 발명에 따라 제조된 지르코니아 수화물 줄에서 얻어지는 지르코니아 수화물 입자의 현미경 사진.

*도면 부호의 설명

1: 반응기 2: 반응관

3a: 지르코늄 염 수용액(원료 수용액) 3b: 현탁액

4: 침전 입자 5: 반응 혼합물(침전 용액)

6: 지르코니아 수화물 줄 7: 가열 매체(7a: 입구, 7b: 출구)

8: 반응관 내부에 형성되는 속도구배

9: 튜브지지판 (7a: 입구방향, 7b: 출구 방향) 10: 냉각 매체

11: 차단판 12: pH 조절제 13: 혼합기

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <17> 본 발명은 연마재, 내마모재, 연료전지용 고체전해질, 센서, 코팅재 등과 같은 기능성 세라믹이나 기계부품, 광 콘넥터, 의치 등의 구조용 세라믹에 기본 원료로 사용되는 순수 지르코니아(ZrO_2 : zirconia, 산화 지르코늄) 또는 지르코니아의 혼합 산화물 미립자의 제조에 필요한 구형의 지르코니아 수화물($ZrO_2 \cdot nH_2O$: hydrated zirconia 또는 zirconia hydrate) 나노입자를 함유하는 졸(sol)을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <18> 보다 상세히 설명하자면, 본 발명은 평균입경이 약 1~1,000 nm 범위이며 입경의 분산도가 적은 구형의 지르코니아 수화물을 졸 상태로 연속 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <19> 지르코니아 수화물 졸은 지르코니아 수화물 입자가 약 1~1,000 nm 크기의 미립자들이 콜로이드 상태로 분산되어 있는 용액인데, 이 지르코니아 수화물($ZrO_2 \cdot nH_2O$)은 전구체(출발 화합물)로 사용되는 지르코늄 염이 수용액 상태에서 침전되어 생성될 수 있다.
- <20> 이 지르코니아 수화물 졸은 pH 조절, 세정, 분리 또는 농축 과정을 거쳐 (i)안정화된 졸 그 자체로 전자재료 또는 코팅용 재료, (ii)건조 및/또는 소성을 거쳐 단분산 나노분말 상태로 기능성 세라믹이나 전자재료, (iii)코팅을 통한 표면개질을 거쳐 촉매나 전지 등의 재료, (iv)다른 성분들과의 복합된 복합재료 형태로 기능성 세라믹 또는 구조용 세라믹 재료 등으로 다양하게 이용될 수 있다.

- <21> 이와 같이 다양한 목적으로 사용될 수 있는 지르코니아 수화물 졸을 효과적으로 제조할 수 있는 방법은 졸 제조공정의 효율 및 경제성뿐만 아니라 최종 이용제품의 품질을 결정하는 중요한 수단을 제공해 줄 수 있다.
- <22> 최근에는 지르코니아 세라믹의 용도 및 품질을 고려하여 지르코니아 수화물을 구 형태를 갖추면서 평균입경이 nm크기를 갖고 입자 크기의 분산도(입경 분산도)가 적은 단분산의 구형 미립자로 만드는 것을 필요로 하는 사례가 점차 증가하고 있다.
- <23> 지르코니아 수화물 졸의 제조에 관하여 그 동안 중화공침법, 강제 가수화법, 알콕사이드 법, 수열법 등 여러 가지 방법이 제안되어왔다.
- <24> 중화공침법은 지르코니아의 혼합 산화물 미립자 제조를 위하여 제안되었는데 입자마다 조성이 균일한 공침물을 형성시키기 어려운 문제가 있고, 중화 후 생성되는 공침물은 겔(gel) 상태가 되어 여과 분리가 어렵고 물을 이용하는 음이온 불순물 제거 공정이 까다롭다. 게다가 분리된 입자들의 소성과정을 거치면서 입자들이 딱딱한 덩어리로 뭉쳐져 원하는 크기로 분쇄가 어렵고 이 과정에서 불순물 혼입의 위험성도 커서 품질에도 문제가 있다.
- <25> 강제 가수화법은 가장 많이 사용되고 있지만 반응 수율을 높이기 위해서는 반응시간이 길어야 한다. 또, 안정화제로서 투입되는 금속화합물 성분들이 침전 시 완전하게 석출되기 어렵고 안정화제 성분이 침전 생성물의 분리 및 세정 과정에서 용출하여 나오기 때문에 지르코니아 입자제품에서 필요한 조성을 제대로 제어하기 어렵다.
- <26> 또한, 그 동안 사용되어 온 가수화법에 따르면, 반응 도중에 생성되는 가수 지르코니아 입자들이 상호간에 쉽게 응집하고, 반응 후에 분리 및 건조과정을 거치면서 더욱 심하게 엉겨

불게 된다. 이와 같은 입자간 응집 문제를 해결하기 위하여 물과 공비점을 형성하는 유기용매를 이용하여 공비 탈수시키는 방법이 알려져 있지만 완전한 해결책이 못된다.

<27> 최근의 연구결과[Y. T. Moon et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(4), 1103-1106 및 78(10), 2690-2694 (1995)]에 따르면, 물에 추가하여 알코올이 용매로 함께 사용되면 알코올과 같은 유기용매는 유전상수가 낮아 생성된 출발원료인 지르코늄염의 용해도를 낮추면서 침전온도를 낮추어 줄 수 있는 침전법이 지르코니아 수화물 졸의 제조에 효과적으로 사용될 수 있다.

<28> 물-알코올 용매를 이용하는 침전법에 기초한 이 연구결과는 교반이 없는 비이커 내부를 전자오븐 내부에서 마이크로파를 이용하여 고속으로 가열함으로써 평균입경이 0.28 μm 이고 입경분산도가 적은 구형의 지르코니아 수화물 졸이 회분식(batch식)으로 제조될 수 있음을 보여주었다.

<29> 그러나 그러한 방법을 이용한 본 발명자들의 실험 결과에 따르면 지르코늄 염 원료 용액을 흐름과 교반이 없이 정치된 상태에서 마이크로파를 이용하여 가열시켜도 침전 후 온도 상승에 따라 침전이 시작된 뒤 성장하는 지르코니아 수화물 미립자 사이의 응집문제가 심각해지고 입자크기의 분산도도 커지는 문제가 발생하였다.

<30> 본 발명자들은 이러한 문제의 원인이 지르코늄 염 수용액을 흐름과 교반이 없이 정치된 상태에서 이 수용액의 부피가 커질수록 마이크로파를 이용한 물질 내부의 균일한 가열 효과가 점점 나빠지게 되어 수용액 내부에서 온도 상승이 불균일하게 진행되기 때문에, 생성되는 지르코니아 수화물 미립자의 품질이 나빠진다는 것을 발견하였다.

- 31> 이 밖에도, 물-알코올 용매를 이용하는 침전법에 기초하여 평균입경이 약 250 nm이하이며 입경분산도가 적은 구형의 지르코니아 수화물 졸의 연속적인 제조 방법은 아직까지 알려져 있지 않다.
- 32> 한편, 지르코늄부톡사이드($\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$: zirconium butoxide)와 같은 지르코늄알콕사이드(zirconium alkoxide)류도 지르코늄 염 대신에 출발 원료로 사용될 수 있다. 그러나 이와 같은 알콕사이드법은 원료가 너무 비싸 상업적인 대량 생산에 적용되기에는 한계가 있다.
- 33> 또, 수열법을 이용하여 지르코니아 수화물 졸을 제조할 수도 있다. S. Osaka 등의 USP 5,275,759 (1994)에 따르면 지르코늄염과 요소를 섞은 수용액으로부터 60~300 °C 및 가압 하의 수열법으로 지르코니아 수화물 졸이 제조될 수 있다. 그러나, 수열법은 고가의 수열처리 장치를 필요로 하고 반응시간이 아주 길어 지르코니아 수화물 졸을 제조함에 있어 경제성 면에서 단점을 지니고 있다. 더욱이, 수열법으로 제조된 지르코니아 수화물 졸은 지르코니아 수화물 입자들의 크기가 너무 작고 입경분산도도 심하게 커서 소성 과정을 거치면서 입자간 응집 현상이 심각할 수 있다.
- 34> 이와 같이 이미 알려진 지르코니아 수화물 졸의 제조방법들은 입경분산도가 낮고 평균입경이 약 250 nm이하인 구형의 지르코니아 미립자를 제조하기 위하여 필요한 지르코니아 수화물 졸의 대량생산 방법을 제공해주지 못하고 있다. 한편, 졸 상태로 존재하는 지르코니아 수화물 입자들의 형상이 최종적으로 제조되는 순수 지르코니아 입자나 금속산화물과 혼합된 지르코니아 입자들의 크기, 형상 및 분포와 입자간 응집 문제 등에 직결된다. 그러므로, 순수 지르코니아 입자나 금속산화물과 혼합된 지르코니아 입자를 대량 생산하기 위해서는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법의 개발이 필요하고 이 방법은 지르코니아 수화물 입자 형태가 구형이고

평균입경이 nm 크기이면서 입경분산도가 적으며 입자간 응집도 적은 지르코니아 수화물 졸을 제조할 수 있게 해주어야 한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <35> 따라서, 본 발명의 목적은 평균입경이 약 1~1,000 nm 범위 내에 포함되는 nm크기이고 입경분산도가 적은 구형의 지르코니아 수화물을 졸 상태로 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.
- <36> 또한, 본 발명은 (i)안정화된 졸 그 자체로 전자재료 또는 코팅용 재료, (ii)건조 및/또는 소성을 거쳐 단분산 나노분말 상태로 기능성 세라믹이나 전자재료, (iii)코팅을 통한 표면 개질을 거쳐 촉매나 전지 등의 재료, (iv)다른 성분들과의 복합된 복합재료 형태로 기능성 세라믹 또는 구조용 세라믹 재료 등으로 다양하게 이용될 수 있는 우수한 품질의 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- <37> 본 발명자들은 연구에 연구를 거듭한 결과, 지르코늄 염 수용액으로부터 지르코니아 수화물 졸을 제조함에 있어서, 지르코늄 염 수용액을 특정한 흐름 상태를 유지하게 하고 침전온도 이상으로 균일하게 가열함으로써 생성되는 지르코니아 수화물 입자들이 형태가 구형이고 평균입경이 nm 크기이면서 입경분산도가 적은 특성을 알아내고 본 발명에 완성하기에 이르렀다.
- <38> 이러한 결과는 고체 벽면의 저항으로 작용하는 전단응력에 의하여 유속의 불균일성이 존재함에도 불구하고 지르코늄 염 수용액의 흐름 상태에서 침전되는 입자들의 입경분산도가 적게 제어될 수 있으며 입자들 사이의 응집도 문제되지 않는다는 새로운 결과를 보여준다.

【발명의 구성 및 작용】

- <39> 본 발명에서는, 0.001~0.5몰/ℓ의 농도를 갖는 지르코늄 염 수용액을 25℃의 온도에서 1개 또는 다수의 반응관으로 이루어진 반응기의 반응관 내부로 연속적으로 공급하고, 연속적인 흐름 상태에서 상기 반응기 내부에 있는 상기 지르코늄 염 수용액을 끓는점 또는 그 이하의 온도까지 가열시켜 생성되는 상기 지르코니아 수화물 졸을 상기 반응관 출구를 통해 배출함으로써 평균입경 d_p 이 약 1~1,000 nm 범위 내에 있는 nm크기를 갖는 구형의 지르코니아 수화물 입자가 분산된 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조하는 방법을 제공한다.
- <40> 상기 지르코늄 염 수용액을 상기 반응관 내부에서 70~100 ℃ 범위 이내로 가열한다.
- <41> 본 발명에서 얻어지는 지르코니아 수화물 입자의 평균입경 d_p 은 10~250 nm 범위 내에 포함될 수 있다.
- <42> 본 발명에 따라서, 상기 지르코늄 염 수용액은 원형 또는 동심원의 단면을 갖는 반응관을 통해 흐르게 할 수 있으며, 상기 원형의 직경 또는 상기 동심원의 대응 직경의 값을 $D(\text{cm})$ 라 할 때, D 값은 0.01~3 cm인 것이 바람직하다.
- <43> 본 발명에 있어서, 분산제는 0.05~20 g/ℓ의 농도로 상기 지르코늄 염 수용액에 첨가되는 것이 바람직하다.
- <44> 본 발명에 있어서, 출발 원료, 즉, 지르코니아 전구체로 사용되는 지르코늄 염으로는 수용성이라면 어떠한 것이라도 좋다. 예를 들어, 옥시염화지르코늄(ZrOCl_2 : zirconium oxychloride 또는 zirconyl chloride), 사염화지르코늄(ZrCl_4 : zirconium tetrachloride), 질산지르코늄($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$: zirconyl nitrate), 황산지르코늄($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$: zirconium sulfate) 등이 지르코늄 염으로 사용될 수 있는데, 이 가운데서, 옥시염화지르코늄이 가장 많이 사용된다.

- <45> 지르코늄 염으로서 옥시염화지르코늄이 사용될 때 수용액 상태에서 일어날 수 있는 가수화 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다:
- <46>
$$\text{ZrOCl}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$$
- <47> 이 식에 따르면, 1몰의 ZrOCl_2 가 지르코니아 수화물($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 변하면서 H^+ 및 Cl^- 이온이 각각 2몰씩 생긴다.
- <48> 지르코늄 염은 저온에서 물에 아주 잘 녹기 때문에 침전을 위한 용매로는 물이 기본적으로 사용된다. 지르코늄 염 수용액의 용매로 물만 사용하는 경우에는 침전온도 및 유전상수 값이 너무 높으므로, 용매로 물 이외에 알코올을 함께 사용하는 것이 바람직하다. 물과 함께 사용되는 알코올로는 에틸알코올, 프로필알코올(1-propyl alcohol 또는 2-propyl alcohol), 부틸알코올 등이 있다.
- <49> 지르코늄 염 수용액의 용매로 사용되는 물-알코올 혼합물의 조성비는 제조하고자 하는 지르코니아 수화물 입자의 평균입경, 지르코늄 염의 농도, 생성되는 졸의 세정 및 농축, 용매의 분리 및 정제와 재활용에 따른 경제성 등을 고려하여 정해질 수 있다.
- <50> 본 발명에 사용되는 용매의 알코올/물의 몰비는 약 0.5~2.0의 범위 내에서 선택하여 사용하는 것이 좋다. 일반적으로 정의되는 바대로 평균입경이 100 nm이하인 입자를 나노입자라고 한정한다면, 지르코늄 염의 농도를 크게 낮추지 않고 지르코니아 수화물 나노입자가 분산되어 있는 졸을 제조하고자 하는 경우에는 용매의 알코올/물의 몰비를 약 0.7 이상의 값이 되게 하는 것이 바람직하다.
- <51> 또한, 제조되는 지르코니아 수화물의 용도에 따라 안정화제로써 Y, Ce, Ca 또는 Mg의 할로젠 화합물(염화물 및 브롬화물), 카보네이트 및 나이트레이트 등이 지르코늄 염 수용액에

추가로 포함될 수 있다. 이 때 이 안정화제의 양은 최종적으로 생성될 수 있는 산화물(Y_2O_3 , CeO_2 , CaO 또는 MgO)이 ZrO_2 대비 30 mol% 이하가 되도록 넣는 것이 보통이다.

<52> 본 발명에 따르면, 지르코늄 염 수용액으로부터 지르코니아 수화물 졸을 제조하는 것은 가열이 되는 한 개 또는 다수의 반응관(reaction tube)으로 구성되는 관형 반응기(tubular reactor)에서 이루어진다.

<53> [발명의 실시의 형태]

<54> 이하, 본 발명을 도면을 참고로 하여 구체적으로 설명한다.

<55> 상기 반응기의 주요 기능을 설명하기 위하여 한 개의 반응관으로 이루어지는 관형 반응기를 개략적으로 나타내면 도 1과 같다. 관형 반응기(1)는 가장 간단한 형태로는 이중관 열교환기(double-pipe heat exchanger)의 형태를 가지는데, 반응관(2)과 가열 매체(7)의 흐름을 위한 공간으로 이루어진다.

<56> 이 관형 반응기에서 지르코늄 염 수용액(3a)을 가열하기 위한 가열매체(7)는 열매체 오일이나 액체 또는 증기상태의 물, 알코올 등과 같이 반응관(2)을 통해 지르코늄 염 수용액을 가열할 수 있는 어떠한 종류의 물질을 사용하여도 무방하다.

<57> 관형 반응기에서 가열매체를 반응관 내부로, 지르코늄 염 수용액을 반응관 외부에 흐르게 하여도 본 발명의 효과를 거두는 데에 무방하다. 그러나, 반응물의 균일한 흐름 및 반응 조건의 유지를 위하여 지르코늄 염 수용액(3a)을 반응관(2) 내부로, 가열매체를 반응관(2) 외부에 흐르게 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 이 관형 반응기(1)는 지르코늄 염 수용액(3a)의 흐름 방향이 수평이 되게 설치해도 좋고 기울여 설치하거나 수직하게 설치하여도 별 다른 문제가 없다.

- <58> 지르코니아 수화물의 원료인 지르코늄 염 수용액(3a)으로부터 지르코니아 수화물 졸(6)이 제조되는 과정의 메커니즘은 정확히 알려져 있지는 않지만 지르코늄 염의 침전, 가수화 반응이 이 과정에 포함된다고 볼 수 있다. 또한, 가수화 반응은 이 지르코늄 수용액 준비과정에서 상기 가수화 반응식과 같이 부분적으로 시작된다고 볼 수도 있다.
- <59> 관형 반응기(1)의 반응관(2) 입구로부터의 거리(z)에 따른 반응관(2) 내부에서의 지르코늄 염 수용액(3a)의 온도(T)의 변화는 도 2와 같이 도식적으로 표시될 수 있다. 지르코늄 염 수용액이 반응관 입구($z = z_i = 0$)를 통해 입구온도(T_i)로 반응관(2) 내부로 연속적으로 도입되어 가열매체(7)에 의하여 가열되면서 어떤 위치 ($z = z_p$)를 지나면서 침전온도(T_p) 이상으로 가열되면 지르코늄 염의 용해도가 낮아져 과포화 상태의 지르코늄 염의 침전이 일어난다. 이 침전물의 핵(nuclei) 입자, 즉, 침전 입자의 성분은 지르코늄 염 그 자체일 수도 있고 가수화 반응에 따른 지르코늄 수화물일 수도 있다. 이 반응혼합물은 침전온도 이상의 온도로 가열되면서 핵들이 서로 결집하거나 핵 표면에 침전 입자 성분들이 계속 침전하여 구형의 입자(4)로 성장한다. 이와 같은 입자의 성장은 복합적으로 재빨리 일어나기 때문에 반응 혼합물(5)의 조성이나 변화 과정을 물리적 또는 화학적으로 명확히 해석하기는 어렵다.
- <60> 이 원료 수용액(3a)이 반응관(2)을 지나면서 출구($z = z_o$)에 가까워지면 용매가 끓게 되는 끓는점(T_b) 또는 그 이하의 출구온도(T_o)까지 가열되면서 침전 입자(4)의 생성 및 성장이 마무리되고, 반응관의 출구를 통해 현탁액(3b) 상태로 배출된다. 졸(sol) 상태의 현탁액(3b)은 특별한 사유가 없는 한 혼합기(13)에서 pH 조절제(12)와의 혼합을 거쳐 적정 범위 이내의 pH 값인 약 5~12를 갖는 졸 상태의 반응생성물(6)이 배출된다. 여기서 '졸'이라 함은 생성된 침전 입자들이 상호 응집하여 겔(gel)화 되지 않고 입자들(4)이 용매 속에 분산되어 있는 현탁액 상태를 의미한다.

- <61> 본 발명에 따라 입자 형태가 구형이고 평균입경이 nm 크기이면서 입경분산도가 적은 지르코니아 수화물 입자들을 제조하기 위해서는, 지르코늄 염 수용액(3a)이 반응관(2) 내부에서 와류(turbulence)가 가급적 발생되지 않는 흐름 상태, 즉, 층류(laminar flow) 형태로 흐르는 것이 좋다. 특히, 침전 입자(4)의 핵이 생성되기 시작하는 침전온도(T_p) 전후까지는 반응관 입구와 출구 사이의 압력차이와 반응관 벽면에서의 전단응력에 의한 저항으로 형성되는 속도구배(8)를 가지는 층류 형태가 유지되는 것이 중요하다.
- <62> 여기서 '침전'이라 함은 비록 시각적으로는 침전이 일어나지 않더라도 지르코늄 염 또는 지르코니아 수화물의 핵이 형성되기 시작하는 현상을 의미한다. 침전온도(T_p)와 침전이 시작되는 위치(z_p)를 정확히 측정하는 것은 아주 어려운 일이지만 지르코늄 염 수용액 공급 입구온도(T_i)와 반응생성물 출구온도(T_o) 사이에 존재함($T_i < T_p < T_o$)은 분명하다.
- <63> 실제로 지르코늄 염 수용액은 실온 근처에서도 침전이 시작하여 겔화 되면서 앙금이 생길 수 있기 때문에 지르코늄 염 수용액의 입구온도(T_f)는 약 25℃이하로 하는 것이 좋다.
- <64> 반응생성물의 출구온도(T_o)는 현탁액(3b) 내부에서 침전 입자들의 생성 및 성장이 충분히 이루어질 수 있는 온도로 설정하는 것이 필요하다. 본 발명자들의 실험에 따르면 반응 혼합물, 즉, 지르코늄 염 수용액의 끓는점(T_b)까지 또는 약 $70^\circ\text{C} < T_o < T_b$ 의 온도 범위 이내까지 반응물을 가열하여도 침전 수화물 입자들의 생성에 있어 별다른 문제가 없음을 확인할 수 있었다.
- <65> 반응 혼합물이 끓는점(T_b)까지 가열되면 반응 혼합물 내부에서 기포가 심하게 생성하는데 본 발명에 의하여 반응관 내부에서 침전 입자들의 생성 및 성장이 충분히 이루어진 경우에

는 반응관 출구 가까이에서 기포생성에 따른 와류가 심하게 발생하여도 제조되는 지르코니아 수화물 졸의 품질에 별다른 문제점을 일으키지는 않는다.

<66> 여기서 T_b 값은 반응관 내부의 압력과 반응물의 조성에 따라 정해진다는 점을 고려해야 한다. 반응관 내부의 압력이 높아질수록 T_b 값도 올라 갈 수 있다. 또, 지르코늄 염 수용액을 이루는 용매 중 분자량이 큰 알코올의 경우에는 끓는점이 100°C 이상인 경우도 많다. 이러한 경우에는 T_0 값을 $100^\circ\text{C} < T_0 < T_b$ 범위에 포함되게 할 수 있다. 다만, T_0 값을 약 100°C 이하가 되게 하여도 본 발명의 효과를 달성하는 데에 별다른 지장이 없기 때문에 T_0 값이 약 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 범위 내에 포함되게 하는 것이 보다 바람직하다.

<67> 반응 혼합물이 흐르는 반응관의 재질은 스테레스강, 탄소강 등의 금속이나 흑연과 같은 무기재료도 좋고, 석영이나 파이렉스 같은 유리 등과 같이 열전도도가 낮지 않은 재질이면 어떤 것을 사용해도 무방하다.

<68> 반응 혼합물의 반응기 내부에서의 체류시간(residence time)도 가급적 균일하게 함으로써 반응 혼합물 체류시간의 분포에 따라 초래될 수 있는 생성 입자의 입경분산도의 증가나 응집에 따른 품질 저하 등의 문제를 예방하는 것도 중요하다. 따라서, 반응관으로 구성되는 반응기도 반응 혼합물 흐름에 있어서 부분적인 정체나 체류시간의 과도한 분포가 가급적 발생하지 않도록 설계되는 것이 필요하다.

<69> 본 발명에 따라서, 상기 지르코늄 염 수용액의 평균유속 값(u)은 상기 반응관 내 평균 체류시간이 $1\sim 60$ 초가 되게 정하는 것이 바람직하다.

<70> 반응 혼합물이 흐르는 반응관의 단면의 형태에 관해서는 별다른 제약이 없다. 다만, 반응관 내부에서 불균일한 흐름, 부분적인 정체, 와류 등의 문제를 최소화하고 반응관 내부를 흐

르는 반응물을 균일하게 가열하기 위해서 반응관의 단면이 도 3과 같이 원형(내부 직경 D ; 도 3a)이거나 동심원(동심원 직경 D_1 및 D_2 , 도 3b)인 것이 좋다.

<71> 반응관의 단면이 동심원인 경우(도 3b)의 관형 반응기의 구조를 예시하자면 도 4와 같다. 이 반응기는 단면이 원형인 반응기(도 1)와 달리 지르코늄 염 수용액(3a)이 동심원 부분을 흐르게 하면서 가열매체(7 및 7')가 동심원 반응관 내, 외부에 동시에 흐를 수 있어 보다 균일하고 효과적인 가열이 실시될 수 있다.

<72> 반응관 내부를 흐르는 반응물을 가급적 균일하게 가열하기 위해서는 반응관 단면의 크기가 불필요하게 크지 않아야 한다. 반응관 내부의 단면이 원형인 경우에는 원의 직경, D , 그리고 단면이 동심원인 경우 흐름이 일어나는 관의 단면적을 원형으로 환산할 때의 상응직경(equivalent diameter)값 $[=(D_2^2 - D_1^2)^{1/2}]$ 을 D 라 할 때, D 값은 약 5 cm이하인 것이 바람직하며 약 3 cm이하이면 더욱 좋다. 또 D 값이 너무 작으면 반응물의 흐름을 제어하기 어렵고 생성된 지르코니아 수화물 입자가 이동하기 어렵기 때문에 최소한 약 0.01cm보다는 큰 것이 좋다.

<73> 본 발명에서 반응물의 흐름 상태와 가열을 동시에 만족시키기 위해서는 상기 반응관 내부에 있는 지르코늄 염 수용액의 용매가 25℃에서 측정할 때 다음 식을 만족해야 한다:

<74>
$$\rho \cdot \nu D / \mu \leq 2,000$$

<75> 상기 식에서, ρ 는 용매의 밀도(g/cm^3)를 나타내고, μ 는 용매의 점도($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)를 나타내고, ν 는 용매의 평균유속(cm/sec)을 나타내고, 그리고 D 는 단면의 직경 또는 상응직경을 나타낸다. 더욱이 이 값은 전단력이 지배하는 층류(laminar flow)의 특성이 더욱 두드러지게 나타나는 약 1,000 이하에서도 아무런 문제가 없다.

- <76> 유체역학적인 관점으로 본다면 층류에서와 같이 전단응력이 존재하여 반응관의 반경방향에 따라 속도구배(8)가 존재하면 정치된 반응시스템과는 달리 콜로이드 입경의 분산도를 낮게 제어하기는 어려울 것으로 예상된다. 반응관 내부에서의 속도구배(8)에 따라 반응물의 반응관 내부 체류시간에서의 분포가 불가피하게 발생하여 침전 입자(4)의 입경분산도가 클 수밖에 없다는 예상과는 달리, 본 발명에 의하여 관형 반응기를 이용하여 연속적으로 제조되는 지르코니아 수화물 졸(6)의 입자들이 입경분산도가 적으면서 입자간 응집도 문제되지 않는다는 점은 놀라운 결과이다.
- <77> 한편, $p \cdot u D / \mu$ 값을 너무 낮게 유지할 필요는 없다. 주어진 관형 반응기에 있어서 평균 유속(u)을 아주 낮게 유지하는 경우, 반응물에 공급되어야 할 열량도 줄어들지만 반응관 내부에서의 열전달 속도가 감소하여 반응물의 가열이 어려워지는 문제가 생길 수 있으므로 생산속도를 줄이면서 굳이 u 값을 줄일 필요는 없다. 그러므로, 본 발명에 의한 반응기의 운전 조건은 제조되는 지르코니아 수화물 졸의 품질, 반응물의 가열, 생산속도 등을 고려하여 정하는 것이 바람직하다.
- <78> 본 발명에 사용되는 지르코늄 염 수용액의 농도, 즉, 지르코니아 전구체로 많이 사용되는 옥시염화지르코늄의 농도는 수용액 리터당 약 0.5몰 이하, 바람직하기로는 약 0.2 몰 이하인 것이 좋다. 수용액 리터당 약 0.5 몰 이상으로 지르코늄 염 농도가 높아지면 전구체 수용액이 반응관 내부에서 가열되면서 입자 생성과 동시에 겔화 현상이 발생하여 지르코니아 수화물의 품질이 크게 떨어질 뿐만 아니라 반응물의 흐름이 어려워지게 되어 연속적인 운전도 불가능해진다.

- <79> 지르코늄 염 수용액의 농도가 낮은 경우에는 본 발명을 실시하는 데에는 아무런 문제가 없다. 다만, 농도가 너무 낮아지면 제조하고자 하는 지르코니아 수화물의 생산성이 크게 떨어지기 때문에 지르코늄 염 수용액의 농도가 리터당 약 0.001몰 이상이 되는 것이 바람직하다.
- <80> 일반적으로 지르코늄 염 수용액의 농도가 낮아지면 생성되는 지르코늄 수화물의 평균입경이 줄어드는 경향이 관찰되기도 하지만 반드시 그런 것은 아니다. 본 발명자들의 실험에 따르면, 같은 농도 하에서도, 지르코늄 염 수용액을 정치 상태에서 가열하는 경우보다 관형 반응기를 이용하여 연속적으로 제조하는 경우에 생성되는 지르코늄 수화물의 평균입경이 오히려 적다.
- <81> 본 발명에 따르면, 생성되는 지르코늄 수화물의 평균입경 및 입경분산도와 입자형태는 지르코늄 염 수용액의 농도뿐만 아니라 용매의 조성, 반응기의 구조 및 운전 조건, 반응물의 가열 속도, pH 조절 등의 방법에 의해서도 영향을 받기 때문에 침전 반응 및 침전과 관련된 제반 조건들의 최적화가 필요하다.
- <82> 본 발명에서 관형 반응기를 이용하여 일차적으로 생성되는 졸 상태의 현탁액(3b)은 상기 가수화 반응식에서 설명된 바와 같이 H^+ , Cl^- 이온을 많이 포함하고 pH값이 아주 낮은 산성 용액이므로 이들 이온의 제거가 필요하다. 또, 콜로이드 상태의 미립자들의 분산 상태가 용액의 pH값에도 좌우될 수 있다. 따라서, 지르코니아 수화물의 부산물(이온)의 분리, 지르코니아 수화물의 농축 및/또는 소성 및 결정화 등의 후처리 공정과 지르코니아 미립자 품질 확보를 위해, 지르코니아 수화물 졸(6)의 pH값이 약 5~12의 범위 내에 포함될 수 있도록 현탁액(3b)의 pH값을 조절할 필요가 있다.
- <83> 현탁액(3b)의 pH값 조절을 위해서는 여러 가지 방법이 사용될 수 있다. 첫 째로는 반응관(2)을 빠져 나오는 현탁액(3b)에 암모니아 수용액을 pH 조절제(12)로 연속적 또는 간헐적으

로 가하여 상기 pH값을 조절하는 것이 가능하다. 암모니아 수용액은 암모니아(NH_3)를 100% 물에 녹인 것도 좋고, 지르코늄 염 수용액의 용매로 사용되는 물-알코올 혼합물에 녹인 것을 사용해도 무방하다. 또한 반응관(2)을 빠져 나오는 현탁액(3b)과 pH 조절제(12)의 혼합은 도 1과 같이 별도의 혼합기(13)에서 혼합시킬 수 있다. 이 혼합기(13)는 교반 수단을 갖춘 교반조형도 좋고 교반기가 없이 현탁액(3b)과 pH 조절제(12)가 흐름에 의해 서로 혼합되게 하는 용기라도 무방하다. 한편, 도 4에 예시한 바와 같이 별도의 혼합기가 없이 관형 반응기의 반응관 출구 전후 또는 현탁액(3b)의 출구배관 내부에서 곧바로 혼합될 수 있게 하여도 좋다. 이 밖에도, 관형 반응기로부터 배출된 현탁액(3b)을 함께 모아서 저장하는 저장조에 pH 조절제(12)를 연속적 또는 간헐적으로 가하여 지르코니아 수화물 졸의 pH값을 조절할 수도 있다. 암모니아 수용액의 암모니아 농도에도 특별한 제약이 없는데 약 0.01~10 N 범위에 포함되는 농도의 암모니아수를 사용하는 것이 무난하다.

<84> 현탁액(3b)의 pH값 조절을 위한 두 번째 방법은 암모니아(NH_3)를 함유하는 가스를 pH 조절제(12)로 사용하여 현탁액(3b)과 접촉시켜 pH값을 조절하는 것이다. 이 경우에는 현탁액(3b)과 가스 상태의 pH 조절제(12) 사이에 보다 충분한 기-액 접촉이 필요하다. 이를 위한 기-액 접촉용 혼합기(13)로는 (i)반응생성물을 적은 크기의 액적으로 분사시키면서 가스와 접촉하게 하는 스크러버(scrubber)형태, (ii)증류탑(distillation column) 형태, (iii)반응생성물 저장조의 반응생성물 하부로 암모니아 함유 가스를 적은 크기의 기포로 충분히 분산시켜 공급하는 형태 등 다양한 형태의 접촉 수단이 사용될 수 있다. 이 암모니아 함유 가스로는 순수 암모니아 가스를 사용해도 좋고 공기, 질소, 아르곤, 헬륨 등과 같이 반응생성물과 암모니아와 상온에서 반응을 일으키지 않는 가스와 혼합한 것을 사용해도 무방하다.

- <85> 현탁액(3b)의 pH값 조절을 위한 세 번째 방법은 사용될 지르코늄 염 수용액(3a)에 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)나 세륨디암모늄나이트레이트($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)와 같은 암모늄이온 생성이 가능한 물질을 지르코늄 염 수용액에 미리 혼합시킨 다음 반응기에 공급하고 반응관(2) 내부에서의 침전 반응과 거의 동시에 pH 조절이 자동으로 진행되게 할 수도 있다.
- <86> 이 밖에도 앞에서 설명한 세 가지 방법 가운데서 적어도 두 가지 이상을 동시에 적용하여 본 발명을 통해 제조되는 지르코니아 수화물 졸의 pH값을 조절할 수도 있다.
- <87> 본 발명을 실시함에 있어 반응기의 구조 및 운전조건이 최적화되는 경우에는 생성되는 지르코니아 수화물 입자들의 응집이나 이에 따른 입경분산도가 문제되지 않는다는. 다만, 주어진 반응기를 이용함에 있어서 여러 가지의 운전 조건에 대한 최적화가 번거로운 경우에는 분산제(dispersion agent)를 추가로 사용함으로써 생성되는 지르코니아 수화물 입자들의 응집 문제나 입경분산도를 줄일 수도 있다.
- <88> 이와 같은 목적으로 사용될 수 있는 분산제로는 -OH기 또는 -COOH기를 포함하는 수용성 유기물 가운데 끓는점이 용매의 끓는점보다 높은 것이 바람직하다. 분자량이 비교적 큰 분산제로는 하이드록시프로필 메틸셀룰로스(hydroxy-propyl methyl cellulose), 하이드록시프로필셀룰로스(hydroxy propyl cellulose), 나트륨 올레에이트(sodium oleate), 칼륨 에틸크산테이트(potassium ethylxanthate), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리옥시에틸렌 비이온성 계면활성제(polyoxyethylene nonionic surfactant) 중에서도 한 가지 또는 그 이상을 선택할 수 있다. 분자량이 비교적 적은 분산제로는 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올(2-methyl-1,3-propandiol)과 같은 디올류나 글리세롤 같은 알코올류와 타르타르산, 구연산(citric acid), 말산(malic acid) 또는 락트산(lactic acid)과 같이 -OH기를 지니는 카르복시산 중에서 한 가지 또는 그 이상을 선택할 수 있다.

- <89> 분산제의 사용량은 지르코늄 염 수용액의 농도, 용매의 조성, 선택되는 분산제의 종류 등의 변수에 따라 차이가 있지만 지르코늄 염 수용액 1 리터를 기준으로 할 때 약 0.05 g~20 g의 범위 내에서 정해질 수 있다.
- <90> 본 발명에 의하여 지르코니아 수화물 졸을 연속으로 제조하는 데에 사용될 수 있는 관형 반응기는 여러 가지 형태로 구성될 수 있다.
- <91> 먼저, 반응관(2)은 도 1 또는 도 4에 예시된 바와 같이 곧은 형태를 지녀도 되지만 도 5와 같이 코일(coil) 형태를 지녀도 아무런 문제가 없다. 다만, 코일 형태의 반응관이 사용되는 경우에는 보다 균일한 가열과 높은 열전달 효과를 위하여 증기 상태의 가열매체(7a)를 사용하면 좋다.
- <92> 반응관(2)의 단면의 크기, 즉, D값도 흐름의 길이(z) 방향에 따라 균일해도 좋지만 출구 쪽의 크기가 입구 쪽보다 큰 값을 가질 수 있게 길이 방향에 따라 변화하여도 별다른 문제가 없다.
- <93> 관형 반응기(1)를 구성하는 반응관(2)은 도 1 및 도 4에 예시한 바와 같이 한 개로 이루어져도 문제가 없지만, 도 5b, 도 6 및 도 7에 예시한 바와 같이 2 개 이상이 설치되어도 아무런 문제가 없다. 예를 들어, 도 5b와 같이 반응관(2) 두 개가 관형 반응기(1) 내부에 동시에 설치된다면 단일 반응관을 사용하는 경우(도 5a)보다 지르코니아 수화물 졸의 생산용량이 약 두 배 증가될 것으로 쉽게 예측된다. 다만, 다수의 반응관(2)이 사용되는 경우에는 반응관(2) 별로 반응물의 흐름 상태나 유량에 차이가 생기지 않도록 유의할 필요가 있다.
- <94> 한편, 도 6a 및 도 6b는 관형 반응기(1)에 다수의 직선형 반응관(2)이 설치된 경우를 도식적으로 나타낸 것이다. 이 장치에서는 지르코늄 염 수용액(3a)이 분산되어 반응관(2)으로 공

급되고 반응관(2) 외부에 흐르는 가열매체(7)에 의해 가열되어 현탁액(3b)이 각각 생성된다. 다음, 필요한 경우 혼합기(13)에서 pH 조절제(12)와 혼합되어 적절한 pH값을 갖는 지르코니아 수화물 졸(6)이 제조된다.

<95> 상기 혼합기(13)는 반응관(2) 개수에 관계없이 필요에 따라 도 6a 및 도 6b에 예시한 바와 같이 관형 반응기(1)와 독립적으로 또는 결합된 형태로 각각 설치될 수 있다.

<96> 도 6a 및 도 6b에 예시된 관형 반응기(1)는 도 7a 및 도 7b에 예시한 바와 같이 화학공장에서 열교환 목적으로 많이 사용되는 셸-튜브 열교환기(shell-and-tube heat exchanger) 형태로 변형되어 사용될 수도 있다.

<97> 본 발명의 실시를 위하여 셸-튜브 열교환기 형태의 관형 반응기를 사용하고자 할 때에는 가열 매체(7)가 흐르는 셸(shell) 측을 도 7a에 예시한 바와 같이 단일 패스(path)로 구성해도 좋다. 이와는 달리, 도 7b에 예시한 바와 같이, 차단판(11)을 설치하여 복수의 입구(7'a, 7''a) 및 출구(7'b, 7''b)를 가지면서 서로 다른 온도나 종류의 가열 매체(7', 7'')를 사용할 수 있게 하여 셸 측을 다수로 분할할 수도 있다. 이 방법은 지르코늄 염 수용액(3a)이 반응관(2)을 지나면서 다수의 가열 영역을 통과하게 해주는 것으로써 거리(z)에 따른 가열 조건을 보다 더 정밀하게 제어할 수 있게 하는 수단을 제공해준다. 비록 도식적으로 표시되지는 않았지만, 이 방법은 별도의 조건에서 가열되는 다수의 관형 반응기를 직렬로 연결하여 지르코니아 수화물 졸(6)을 제조하는 것과 같은 효과를 얻을 수 있게 한다.

<98> 또 한편으로는, 도 7b에 예시한 바와 같이 반응기(1)의 셸 측에 차단판(11')을 추가로 설치하여 반응관(2) 입구 쪽 셸 측에 지르코늄 염 수용액(3a)의 온도 보호 영역을 설치할 수도 있다. 이 온도 보호 영역은 보다 높은 온도의 가열매체(7)로부터의 열이 다수의 반응관(2)을 지지하는 반응관(2) 입구 쪽의 튜브지지판(tube plate)(9a)으로 전달되는 것을 차단하여 반응

기(1)에 공급되는 지르코늄 염 수용액(3a)이 반응관(2) 내부에 흘러 들어가기 전에 튜브지지판(9a)에 의해 가열되어 침전이 시작되는 것을 방지하는 역할을 담당할 수 있다. 이 온도 보호 영역으로는 침전온도(T_p)보다 낮은 온도의 냉각매체(10)가 흐르게 하여 반응관(2) 입구 쪽의 튜브지지판(9a)의 가열을 방지할 수 있다.

- <99> 비록 모든 경우를 예시하지는 않았지만, 이와 같은 예시 이외에도 가열용 튜브가 설치되는 다양한 형태의 열교환기가 본 발명의 실시예에 응용될 수 있다.
- 100> 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의해 연속적으로 제조되는 지르코니아 수화물 졸을 구성하는 지르코니아 수화물 입자의 형태는 대부분 구형이다. 이는 도 8과 같이 고배율 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 확인될 수 있는데 여기서 구형이라 함은 입자 단면의 장축과 단축의 비가 약 1.0~1.5 범위 이내에 포함되는 원형 또는 타원형 사이의 것들을 모두 포함한다.
- 101> 그리고 상기 지르코니아 수화물 입자는 입자 상호간의 응집이 아주 적다. 일반적으로 많이 활용되는 이미지 분석 방법에 의해 상기 지르코니아 수화물 입자의 입경 및 입경분산도를 측정하면 평균입경이 약 1~1,000 nm 범위 내에 포함되고 입자들의 90%이상이 $0.5d_p \sim 2d_p$ 범위 속에 포함되는 입경을 가질 정도로 입경분산도가 적다.
- 102> 한편, 이 지르코니아 수화물 입자는 대부분 무정형이다. 비록 본 발명의 범위에는 벗어나지만, 이 무정형 입자는 고온에서의 소성과정을 거치면 소성온도에 따라 결정구조 면에서 차이가 있지만 결정형 입자로 변화된다.
- 103> 위와 같이 제조된 지르코니아 수화물 졸은 필요한 용도로 사용되기 이전에 후처리 공정을 거친다. 가장 일반적으로는 지르코니아 수화물 졸은 한외여과법과 같은 분리 방법을 통해

세척 및 농축 과정을 거친다. 이 세척과정에 물을 이용하여 지르코니아 수화물 졸에 포함되어 있는 불순물을 제거할 수 있는데 이 과정은 졸을 먼저 농축시킨 다음 실시해도 좋고 졸 농축 이전에 실시해도 무방하다.

<104> 정제되고 농축된 지르코니아 수화물 졸은 (i)안정화된 졸 그 자체로 전자재료 또는 코팅용 재료, (ii)건조 및/또는 소성을 거쳐 단분산 나노분말 상태로 기능성 세라믹이나 전자재료, (iii)코팅을 통한 표면개질을 거쳐 촉매나 전지 등의 재료, (iv)다른 성분들과의 복합된 복합재료 형태로 기능성 세라믹 또는 구조용 세라믹 재료 등으로 다양하게 이용될 수 있다.

<105> (실시에 1)

<106> 2-프로필알코올과 물의 몰비가 0.94인 용매 1 리터에 옥시염화지르코늄이 0.2몰, 하이드록시-프로필 메틸셀룰로스 1g이 녹아 있는 지르코늄 염 수용액을 제조한다. 내경이 9.5 mm, 길이 5 m인 파이렉스 재질의 유리관이 코일 형태로 가공된 코일형 반응관 2개를 스텐레스 재질의 용기 속에 설치하여 도 5b와 같이 콘덴서형 관형 반응기를 구성한다. 상기 지르코늄 염 수용액을 약 10 °C에서 430 cc/min의 유량으로 상기 반응관에 각각 공급하고, 물과 에탄올을 몰비로 1:1 혼합하여 가열시킨 증기상태의 가열매체를 98 °C에서 상기 반응기 내부(반응관 외부)쪽으로 공급하여 응축시킴으로써 반응관 출구에서의 현탁액 온도가 74 °C가 되게 가열시킨다. 상기 두 개의 반응관 출구로 배출되는 현탁액을 혼합기에 함께 모아 0.8N의 암모니아수를 가하여 pH가 9.1이 되게 조절한 다음, 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조한다.

<107> 제조된 지르코니아 수화물 졸을 20 nm 크기의 필터를 이용하여 지르코니아 수화물 입자를 걸러내고 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 증류수로 반복하여 씻어낸다. 이 다음, 지르코니아 수화물 입자를 85°C에서 24시간 건조한 다음, SEM을 이용하여 입자의 형태를 관찰한다. 그 결과 제조된 지르코니아 수화물 입자는 형태가 대부분

구형이며 입자간 응집이 거의 관찰되지 않는다. 또 이 입자들의 입경(d)은 $116.2 \text{ nm} \leq d \leq 262.7 \text{ nm}$ 범위에 존재하며, 평균입경(d_p)값은 193.5 nm 이며 표준편차는 32.4 nm 로서, 입경분산도가 아주 적은 지르코니아 수화물이 제조됨이 확인된다.

108> 이 지르코니아 수화물 입자들은 X-선 회절(XRD)분석 결과 무정형을 띄는 것으로 나타나지만 약 400°C 이상에서의 소성을 거치면서 온도에 따라 결정형태가 달라지지만 결정형으로 변환되는 것으로 나타난다.

109> 이와 같은 소성과정을 통하여 지르코니아 수화물로부터 결합수가 제거된 지르코니아 입자가 얻어지는데, 소성과정을 거치면서 평균입경이 196.1 nm 로 입자의 형태나 크기에 있어서 변화가 거의 없고 입자간 응집도 새로이 발견되지 않는다.

110> (실시예 2)

111> 1-프로필알코올과 물의 몰비가 1.7인 용매 1 리터에 옥시염화지르코늄이 0.04몰, 하이드록시프로필셀룰로스 0.6g이 녹아 있는 지르코늄 염 수용액을 제조한다. 내경이 3.37 mm , 길이가 500 mm 인 스텐레스 재질의 반응관 37개로 도 7a와 같이 셀-튜브 열교환기형 관형 반응기를 구성한다. 상기 지르코늄 염 수용액을 약 8°C 에서 총 $1,150 \text{ cc/min}$ 의 유량으로 상기 반응관에 공급하고, 2-프로필알코올을 가열시켜 얻어지는 증기상태의 가열매체를 84°C 에서 상기 반응기 내부 셀 측(반응관 외부)으로 공급하여 응축시킴으로써 반응관 출구에서의 현탁액 온도가 78°C 가 되게 가열시킨다.

112> 현탁액의 배출관에 2.0N의 암모니아수를 혼합시켜 넣어 pH가 5.6이 되게 조절한 다음 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조한다.

- 113> 제조된 지르코니아 수화물 졸 다섯 방울을 증류수 10 cc에 희석시켜 탄소 마운트(mount)에 한 방울 떨어뜨려 지르코니아 수화물 입자를 85℃에서 10시간 건조한 다음 SEM을 이용하여 입자의 형태를 관찰한다. 그 결과 제조된 지르코니아 수화물 입자는 형태가 대부분 구형이며 입자간 응집이 거의 관찰되지 않는다. 또 이 입자들의 입경(d)은 $36.4 \text{ nm} \leq d \leq 131.1 \text{ nm}$ 범위에 존재하며 평균입경(d_p)값은 67.5 nm이며 표준편차는 16.1 nm로서, 입경분산도가 아주 적은 지르코니아 수화물이 제조됨이 확인된다.
- 114> (실시예 3)
- 115> 2-프로필알코올과 물의 몰비가 0.94인 용매 1 리터에 옥시염화지르코늄이 0.2몰, 폴리비닐 알코올 7g이 녹아 있는 지르코늄 염 수용액을 제조한다. 1/4", 3/8", 3/4" 규격의 스텐레스강 재질의 직선형 튜브 3개로 길이가 300 mm인 동심원 단면을 갖는 관형 반응기를 도 4와 같이 관형 반응기를 구성한다. 상기 지르코늄 염 수용액을 약 10 ℃에서 30 cc/min의 유량으로 상기 1/4" 및 3/8"반응관의 동심원 부분으로 공급하고, 95 ℃로 가열된 탄화수소계 열매체유를 1/4" 튜브 내부와 3/8" 및 3/4" 튜브 사이로 상기 지르코늄 염 수용액의 흐름 방향과 반대 방향이 되게 각각 동시에 공급하여 동심원 단면의 반응관 출구에서의 현탁액 온도가 82 ℃가 되게 가열시킨다. 상기 현탁액을 혼합기에서 암모니아 가스와 접촉시켜 pH가 5.2가 되게 조절한다. 다음, 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조한다.
- 116> 제조된 지르코니아 수화물 졸 두 방울을 증류수 10 cc에 희석시켜 탄소 마운트(mount)에 한 방울 떨어뜨려 지르코니아 수화물 입자를 85℃에서 10시간 건조한 다음 SEM을 이용하여 입자의 형태를 관찰한다. 그 결과 제조된 지르코니아 수화물 입자는 형태가 대부분 구형이며 입자간 응집이 거의 관찰되지 않는다. 또 이 입자들의 입경(d)은 $121.6 \text{ nm} \leq d \leq 287.2 \text{ nm}$ 범

위에 존재하며, 평균입경(d_p)값은 213.5 nm이며 표준편차는 30.8 nm로서, 입경분산도가 아주 적은 지르코니아 수화물이 제조됨이 확인된다.

117> 이 지르코니아 수화물 입자들은 X-선 회절(XRD)분석 결과 무정형을 띄는 것으로 나타나지만 약 400℃ 이상에서의 소성을 거치면서 온도에 따라 결정형태가 달라지지만 결정형으로 변환되는 것으로 나타난다.

118> 이와 같은 소성과정을 통하여 지르코니아 수화물로부터 결합수가 제거된 지르코니아 입자가 얻어지는데, 소성과정을 거치면서 평균입경이 211.1 nm로 입자의 형태나 크기에 있어서 변화가 거의 없고 입자간 응집도 새로이 발견되지 않는다.

【발명의 효과】

119> 본 발명에 의해 제조되는 지르코니아 수화물 줄은 예상과는 달리 품질 면에서 뛰어나다. 이 줄을 구성하는 지르코니아 수화물 입자들은 형태가 대부분 구형에 가깝고, 입경분산도가 적어 입자들이 거의 균일한 크기를 가지며, 입자 상호간에 응집도 거의 없는 우수한 특성을 나타낸다. 특히, 이 입자들은 상기 지르코니아 수화물 줄 상태에서뿐만 아니라 농축, 건조 및 소성과정을 거치면서 응집이 새로이 일어나지 않는 장점을 지닌다.

120> 본 발명은 지르코니아 수화물 줄을 연속으로 제조할 수 있는 방법을 제공함으로써 한외여과법과 같은 후속 분리정제 공정과 연계하여 지르코니아 수화물 줄의 제조부터 분리정제공정까지 연속적인 조업을 가능하게 해준다.

121> 본 발명에 의하여 지르코니아 수화물 줄을 연속으로 제조하는 데에 사용될 수 있는 판형 반응기는 일반 화학공장에서 자주 사용되는 종래의 열교환기 형태를 지니고 있어 제작이 용이하고 여러 가지 형태로 구성될 수 있어 상업적 규모의 대량생산에 별다른 제약이 없다.

122> 종래의 회분식 또는 반연속식의 교반조형 반응기를 이용하는 제조 방법과는 달리, 본 발명에 의한 관형 반응기를 이용하는 연속 제조 방법은 여러 가지 조업 변수들을 일정 범위 내에서 제어하는 것을 용이하게 하여 최종적으로 얻어지는 지르코니아 수화물 졸 또는 지르코니아 분말 제품의 품질을 향상시키는 데에 크게 기여할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

0.001~0.5몰/ℓ의 농도를 갖는 지르코늄 염 수용액을 25℃의 온도에서 1개 또는 다수의 반응관으로 이루어진 반응기의 반응관 내부로 연속적으로 공급하고, 연속적인 흐름 상태에서 상기 반응기 내부에 있는 상기 지르코늄 염 수용액을 끓는점 또는 그 이하의 온도까지 가열시켜 생성되는 상기 지르코니아 수화물 졸을 상기 반응관 출구를 통해 배출함으로써 평균입경 값(d_p)이 약 1~1,000 nm 범위 내에 있는 nm크기를 갖는 구형의 지르코니아 수화물 입자가 분산된 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조하는 방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 지르코늄 염 수용액을 반응관 내부에서 70~100 ℃ 범위 내로 가열하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 지르코늄 염 수용액이 원형 또는 동심원의 단면을 갖는 반응관을 통해 흐르는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 지르코늄 염 수용액을 이루는 용매가 에틸알코올, 1-프로필알코올, 2-프로필알코올 및 부틸알코올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 알코올과 물의 혼합물이고, 알코올/물의 몰비가 약 0.5~2.0 범위 내에 있고, 지르코늄염이 옥시염화지르코늄, 사염화지르코늄, 질산지르코늄 또는 황산지르코늄인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 지르코니아 수화물 졸의 pH값이 약 5~12의 범위인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 지르코니아 수화물 입자의 평균입경 값(d_p)이 약 10~250 nm인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 반응관의 단면이 원형 또는 동심원이며, 원형의 직경 또는 상기 동심원의 상응 직경의 값을 $D(\text{cm})$ 라 할 때, D 값이 0.01~3 cm인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 분산제가 0.05~20 g/l 의 농도로 상기 지르코늄 염 수용액에 첨가되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 9】

제 1항에 있어서, 안정화제로써 Y, Ca, Ce 또는 Mg의 할로젠 화합물(염화물 또는 브롬화물), 카보네이트 및 나이트레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물이, 최종적으로 생성될 수 있는 산화물(Y_2O_3 , CaO , CeO_2 또는 MgO)이 ZrO_2 기준으로 30 mol% 이하로 되도록, 상기 지르코늄 염 수용액에 포함되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 10】

제 5항에 있어서, pH값의 조절을 위하여 지르코늄 염 수용액에 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), 세륨디암모늄 나이트레이트($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) 및 이트륨나이트레이트($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물 첨가하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 11】

제 5항에 있어서, pH값의 조절을 위하여 반응관을 빠져 나오는 반응생성물에 암모니아 수용액을 가하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 12】

제 5항에 있어서, pH값의 조절을 위하여 반응관을 빠져 나오는 반응생성물에 암모니아(NH_3)를 함유하는 가스와 접촉시키는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 13】

제 7항에 있어서, 분산제가 하이드록시-프로필 메틸셀룰로스, 하이드록시프로필셀룰로스, 나트륨 올레에이트, 칼륨 에틸크산테이트, 폴리(아크릴산), 폴리비닐 알코올, 폴리옥시에틸렌 비이온성 계면활성제, 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 타르타르산, 구연산, 말산 및 락트산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 14】

제 7항에 있어서, 반응관 내부에 있는 지르코늄 염 수용액의 용매가 25 ℃에서 측정할 때 다음 식을 만족하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법:

$$\rho \cdot \nu D / \mu \leq 2,000$$

상기 식에서, ρ 는 용매의 밀도(g/cm^3)를 나타내고, μ 는 용매의 점도($\text{g/cm} \cdot \text{sec}$)를 나타내고, u 는 용매의 평균유속(cm/sec)을 나타내고, 그리고 D 는 단면의 직경 또는 상응직경을 나타낸다.

【청구항 15】

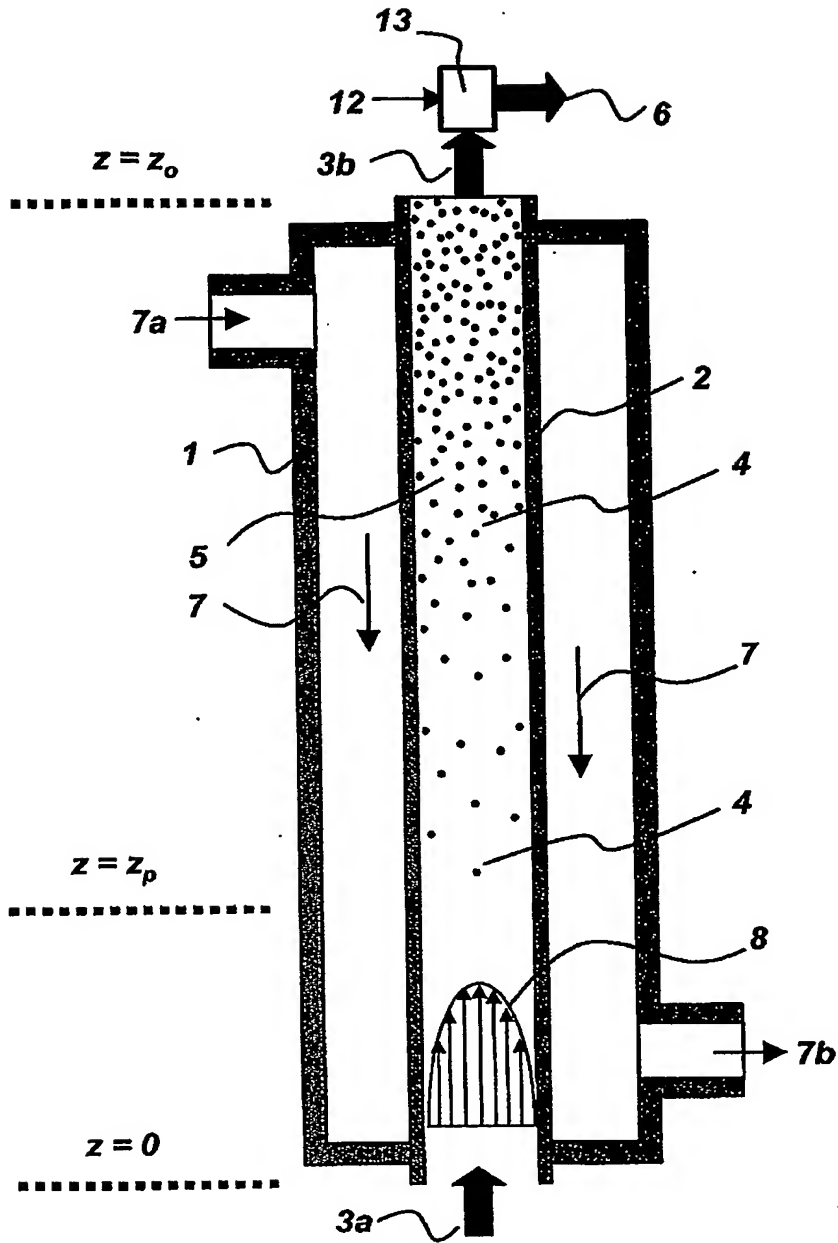
제 3항에 있어서, 반응관이 코일 형태인 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【청구항 16】

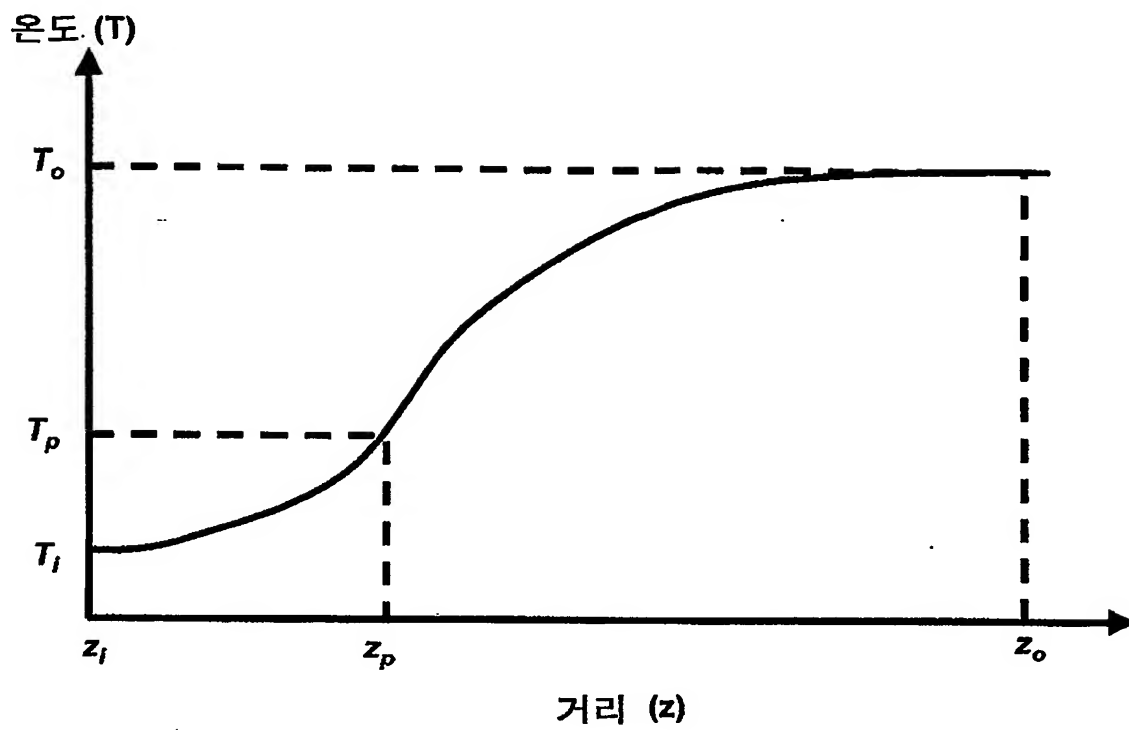
제 3항에 있어서, 반응관 외부가 다수의 가열 영역으로 분리되는 것을 특징으로 하는 지르코니아 수화물 졸의 연속 제조방법.

【도면】

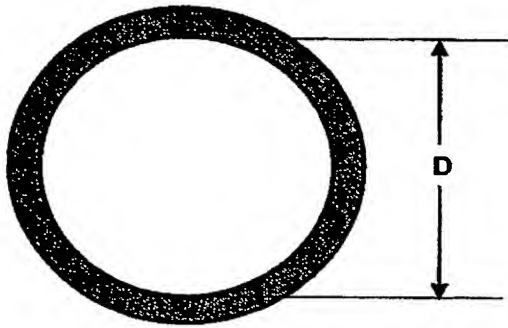
【도 1】



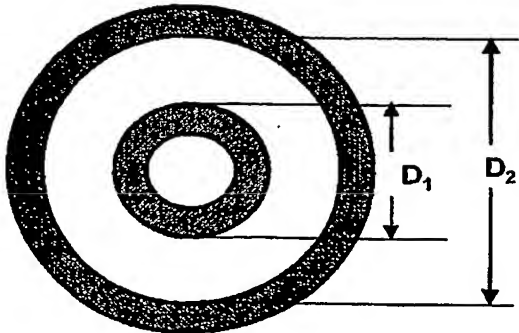
【도 2】



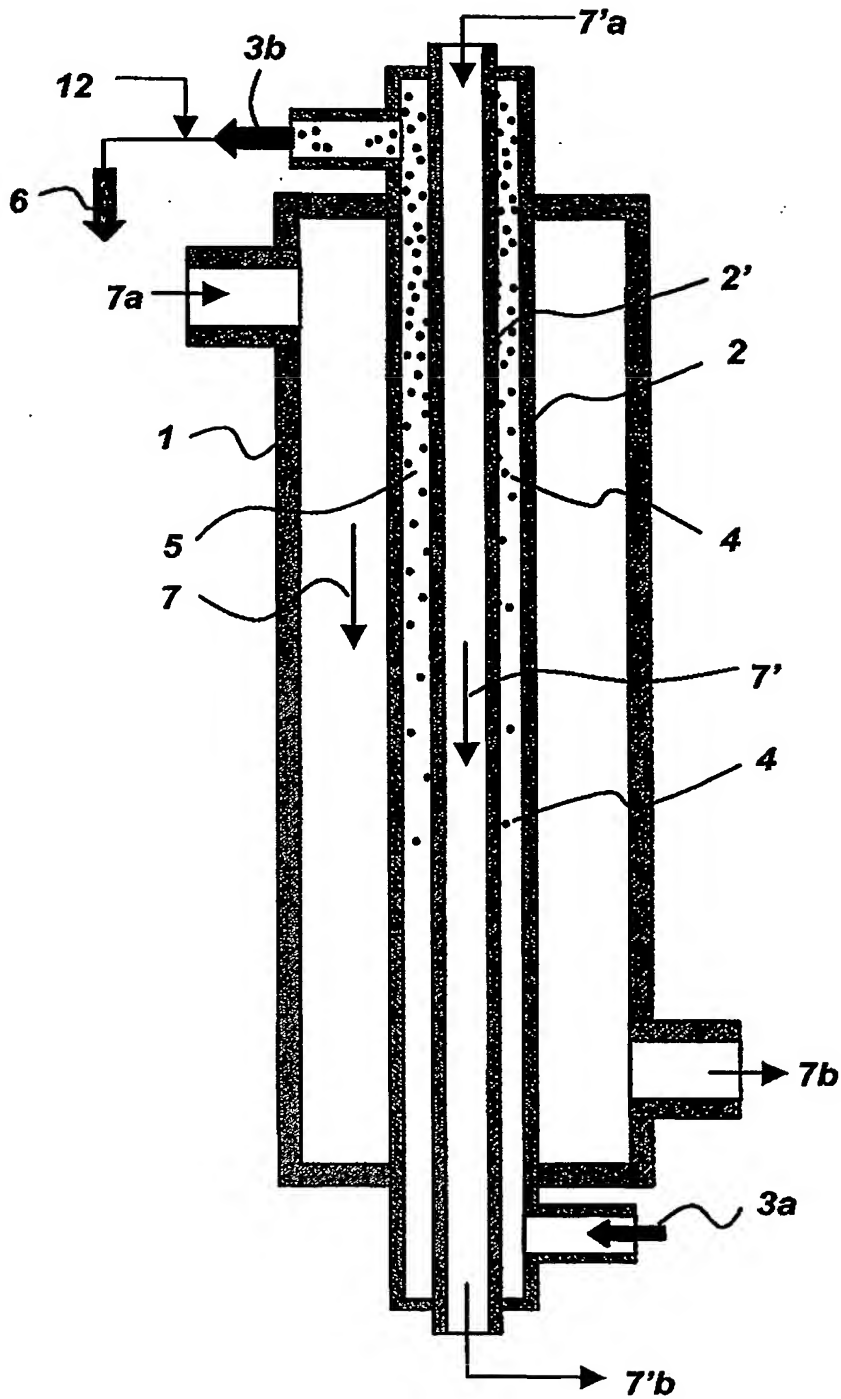
【도 3a】



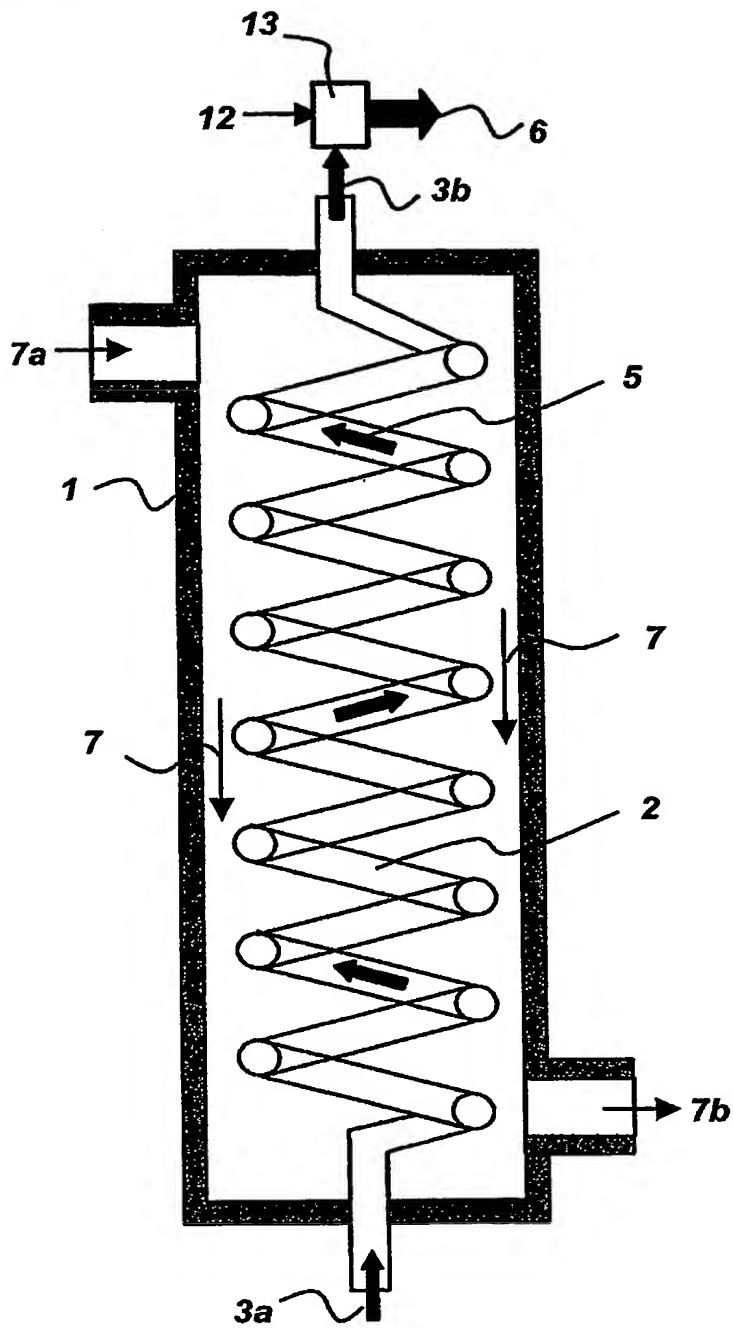
【도 3b】



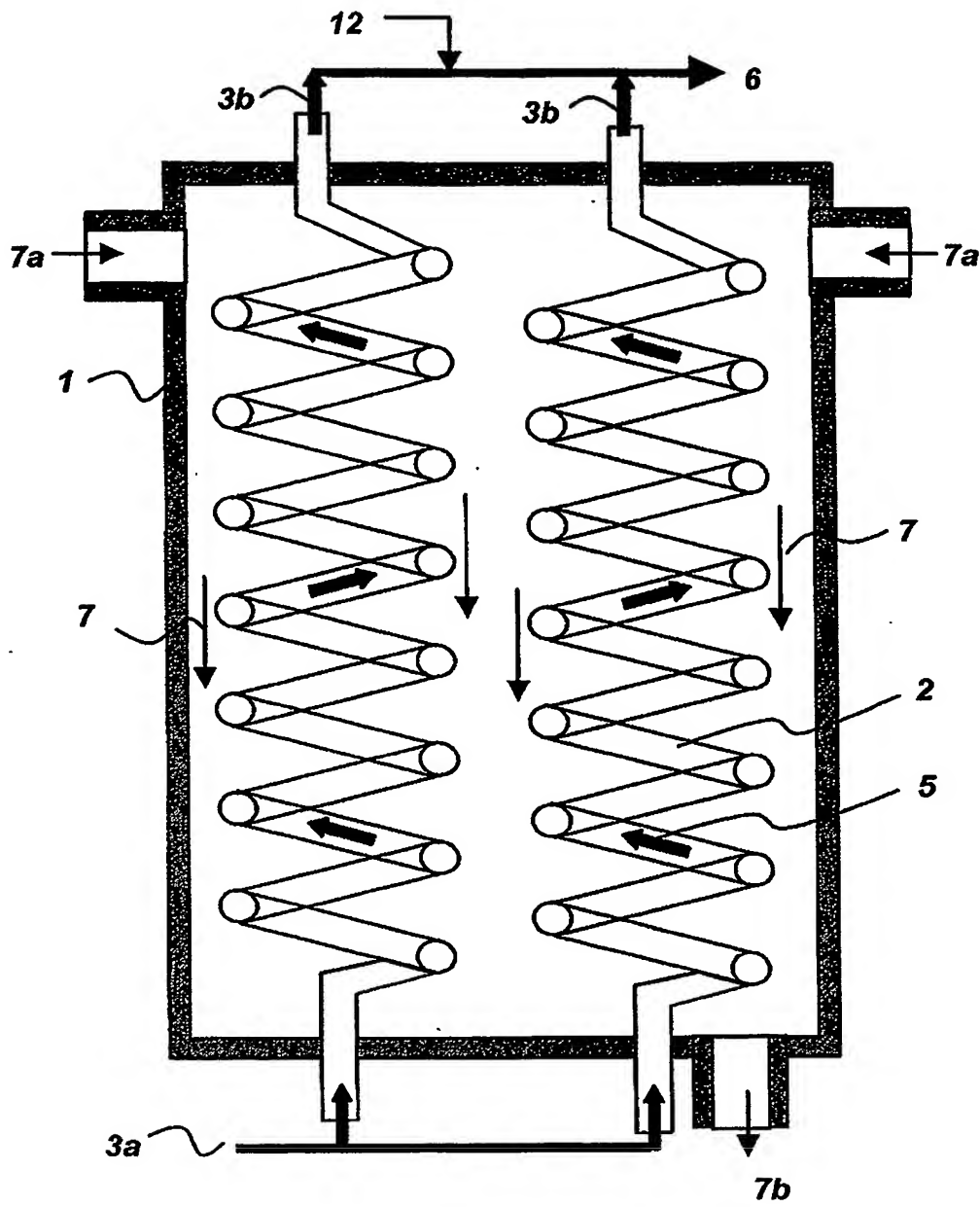
【도 4】



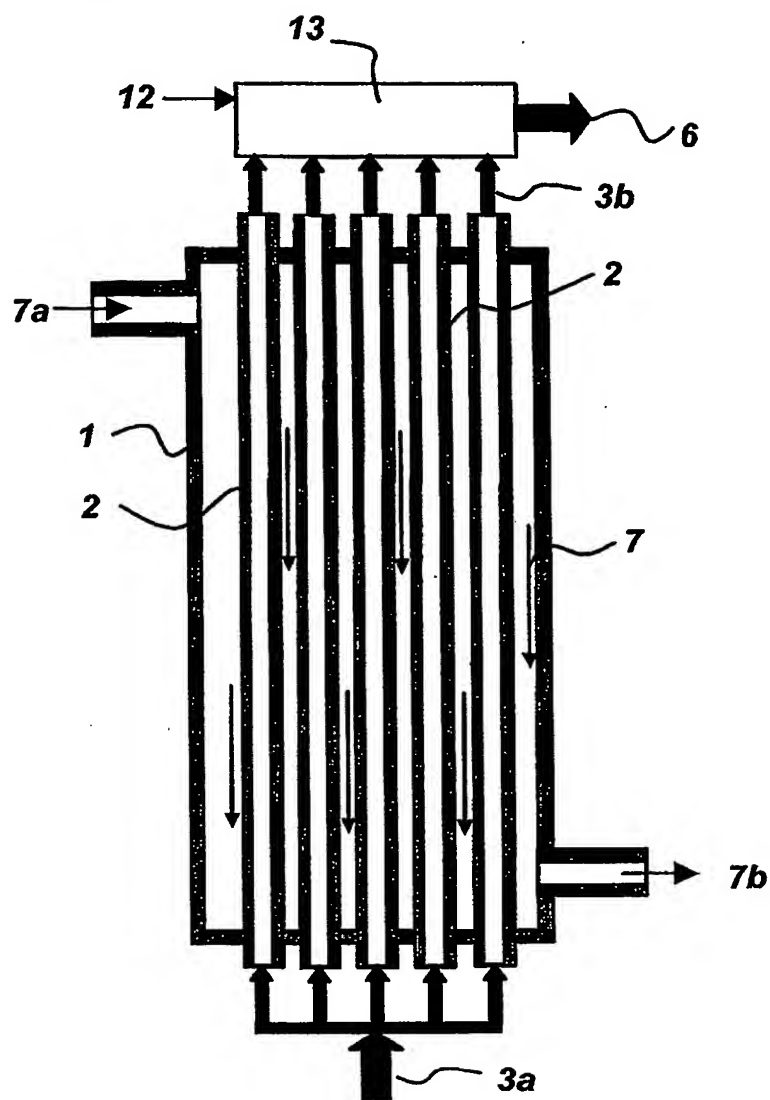
【도 5a】



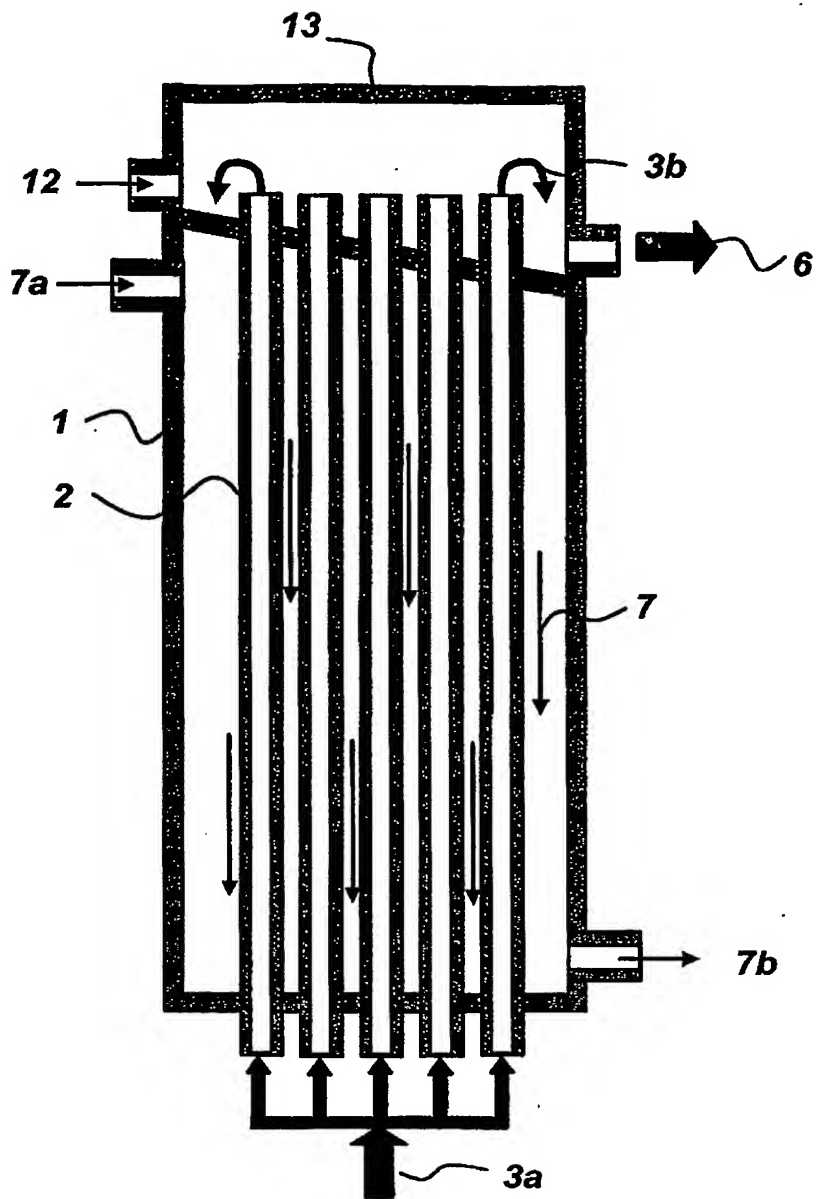
【도 5b】



【도 6a】



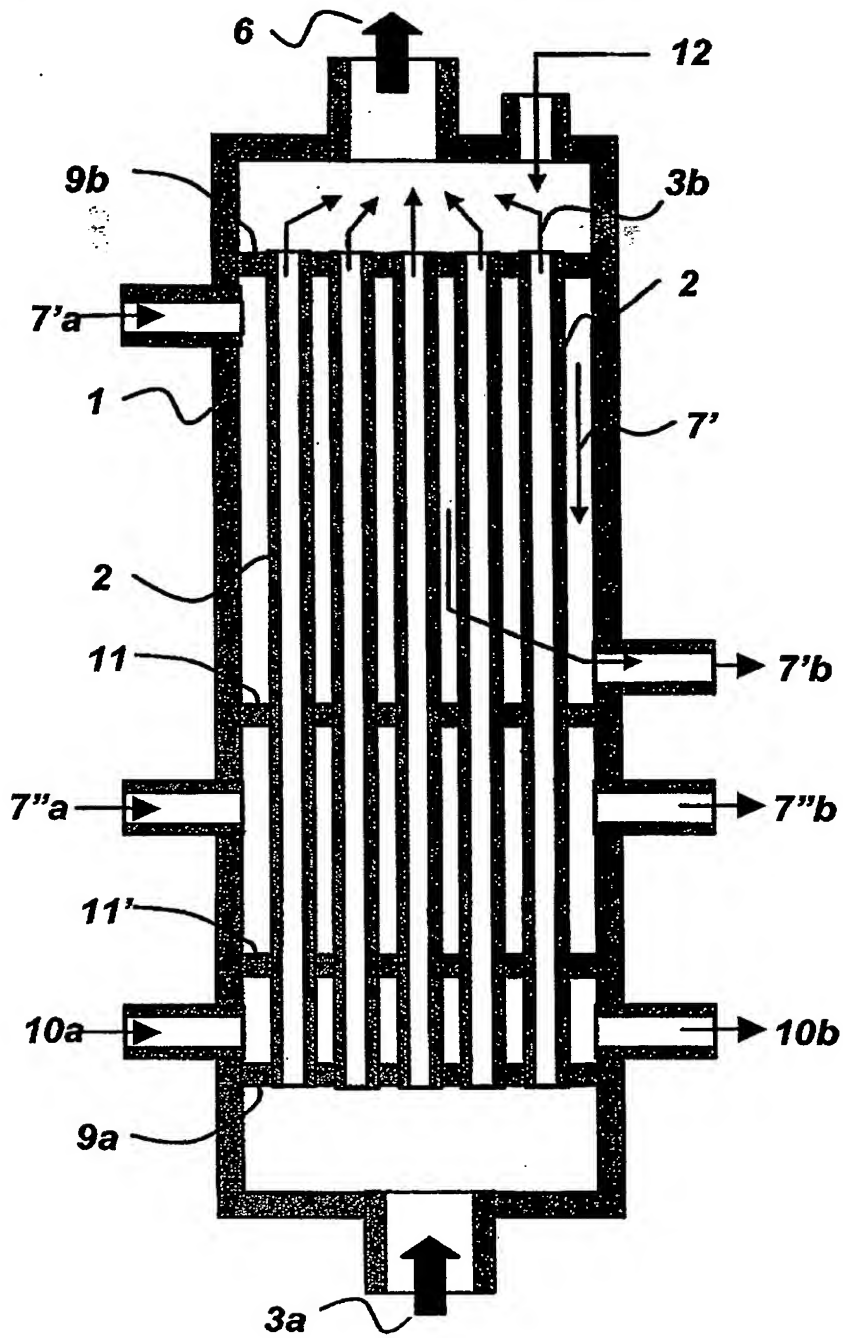
【도 6b】



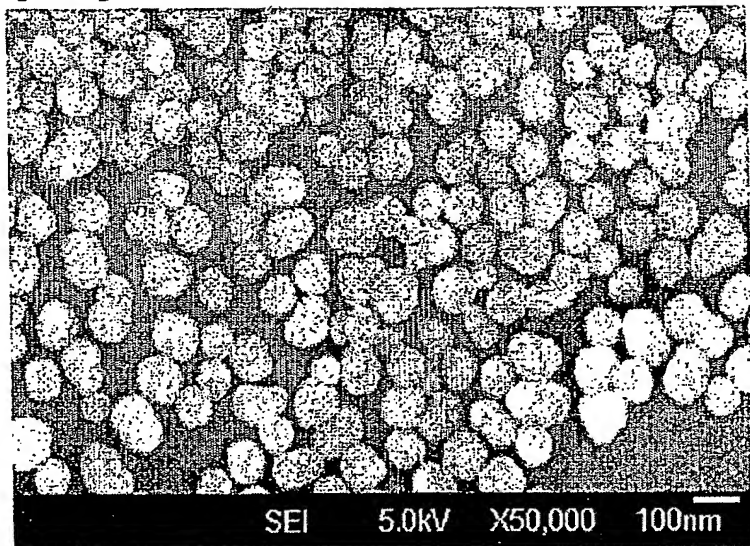
【도 7a】



【도 7b】



【도 8】



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.10.24
【제출인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	백덕열
【대리인코드】	9-1998-000217-2
【포괄위임등록번호】	1999-022580-8
【대리인】	
【성명】	이태희
【대리인코드】	9-1998-000323-2
【포괄위임등록번호】	1999-022578-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0014245
【출원일자】	2003.03.07
【심사청구일자】	2003.03.07
【발명의 명칭】	지르코니아 수화물 나노입자 졸의 연속 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0080384-66
【접수일자】	2003.03.07
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 백덕열 (인) 대리인 이태희 (인)

0030014245

출력 일자: 2003/12/13

【수수료】

【보정료】 0 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 0 원

【보정대상항목】 식별번호 39

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명에서는, 0.001~0.5몰/ℓ의 농도를 갖는 지르코늄 염 수용액을 25℃ 이하의 온도에서 1개 또는 다수의 반응관으로 이루어진 반응기의 반응관 내부로 연속적으로 공급하고, 연속적인 흐름 상태에서 상기 반응기 내부에 있는 상기 지르코늄 염 수용액을 끓는점 또는 그 이하의 온도까지 가열시켜 생성되는 상기 지르코니아 수화물 졸을 상기 반응관 출구를 통해 배출함으로써 평균입경 값(d_p)이 약 1~1,000 nm 범위 내에 있는 nm크기를 갖는 구형의 지르코니아 수화물 입자가 분산된 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조하는 방법을 제공한다.

【보정대상항목】 식별번호 85

【보정방법】 정정

【보정내용】

현탁액(3b)의 pH값 조절을 위한 세 번째 방법은 사용될 지르코늄 염 수용액(3a)에 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)나 세륨디암모늄나이트레이트($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) 및 이트륨나이트레이트와 같은 암모늄이온 생성이 가능한 물질을 지르코늄 염 수용액에 미리 혼합시킨 다음 반응기에 공급하고 반응관(2) 내부에서의 침전 반응과 거의 동시에 pH 조절이 자동으로 진행되게 할 수도 있다.

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

0.001~0.5몰/ℓ의 농도를 갖는 지르코늄 염 수용액을 25℃ 이하의 온도에서 1개 또는 다수의 반응관으로 이루어진 반응기의 반응관 내부로 연속적으로 공급하고, 연속적인 흐름 상태에서 상기 반응기 내부에 있는 상기 지르코늄 염 수용액을 끓는점 또는 그 이하의 온도까지 가열시켜 생성되는 상기 지르코니아 수화물 졸을 상기 반응관 출구를 통해 배출함으로써 평균입경 값(d_p)이 약 1~1,000 nm 범위 내에 있는 nm크기를 갖는 구형의 지르코니아 수화물 입자가 분산된 지르코니아 수화물 졸을 연속적으로 제조하는 방법.